# 金属-非金属転移の熱力学的考察



田村, 幾夫; 長岡, 洋介

# 金属－非金属転移の熱力学的考察

名大理　田村幾夫
長岡洋介

昨年12月に行われた基研短期研究会「電子相関と金属非金属転移」の報告が本誌3月号に掲載されている。その中に，「金属非金属転移の熱力学」と題して私達が報告を行ったという記事があり[1)]，報告内容の掲載はない。これは全く私達の怠慢によるもので，私達が世話人に原稿を送らなかったのである。若干弁解すると，話した内容が実質的には川畑氏のより具体的な話に含まれているので，それにつけ加えて書くまでもないと感じたからであった。しかし，研究会報告が発表されてみると，その一頁目に名前と題目だけがあって内容はないというのは，いかにも無責任だという気がする。実際，ある方から話の内容を知らせてほしいという問合せもいただいた。考えてみると，私達のような一般的な立場からの考察も理解を助けるのに役立つだろうと思う。そこで，研究会で話したことを中心にして，私達の考えたことを以下に述べてみたいと思う。

§1.　金属非金属転移という場合，それは超伝導転移や強磁性転移という場合とは異った意味あいがある。後者の場合は，超伝導や強磁性といった高温とは対称性の異なる相が低温で実現することを意味しており，転移はそれに伴って生じる対称性の変化によって区別されている。それに対し，金属と非金属との違いは，電気伝導度の大小（および温度変化）であって，対称性の差ではない。それは，ある対称性の変化を伴う相転移の結果として起る場合もあり，そうでない場合もある。前者の例はパイエルス転移であり，この場合，格子の歪みによる周期性の変化によって，フェルミ面にギャップが生じ，低温で非金属になる。後者の例としては，理論的にはモット転移があり，実験としては $V_2O_3$ がある。このような例では系の対称性は変化せず，転移に伴なって伝導度だけが大きく変化するのである。このような転移は金属と非金属を区別するなんらかのオーダーパラメーターを用いて記述することはできず，体積変化を伴う一次転移になると思われる。ここでは簡単なモデルに基づいて，その考えをごく大雑把に根拠づけることを試

みる。

§2. 系の自由エネルギー F は，電子部分 $F_e$ と格子部分 $F_L$ との和で与えられるものとする。体積変化を伴う一次転移がおこるためには，F の体積 V に関する二階微分（すなわち圧縮率の逆数）が負になる領域があればよい。

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}=\frac{\partial^2 F_e}{\partial V^2}+\frac{\partial^2 F_L}{\partial V^2} \tag{1}$$

$\partial^2 F_L/\partial V^2$ は圧縮率を与える主要な部分であり，正と考えられるが，一方 $\partial^2 F_e/\partial V^2$ は以下に示すように，簡単なモデルをとれば負になる。電子系のハミルトニアン $H_e$ を運動エネルギー $H_K$ と相互作用エネルギー $H_I$ に分け，$H_K$ だけに次のような簡単な体積依存性を考える。

$$H_e = H_K + H_I = t(V)\,H_K' + H_I \tag{2}$$

ここで t(V) はトランスファー積分であり，バンド幅を与える。

$$F_e = -T\,\ell n\left[S_p \exp\left(-\frac{H_e}{T}\right)\right]$$

であるから，

$$\frac{\partial F_e}{\partial t}=\frac{1}{t}\langle H_K\rangle \qquad <0$$

$$\frac{\partial^2 F_e}{\partial t^2}=-\frac{1}{T}\frac{1}{t^2}\langle (H_K-\langle H_K\rangle)^2\rangle \qquad <0$$

従って，

$$\frac{\partial^2 F_e}{\partial V^2}=\frac{\partial^2 F_e}{\partial t^2}\left(\frac{dt}{dV}\right)^2+\frac{\partial F_e}{\partial t}\left(\frac{d^2 t}{dV^2}\right) \tag{3}$$

において，第一項は負であり，第二項も $d^2t/dV^2$ が正になることが期待されるから負である。あるいは考えている体積の領域で $d^2t/dV^2$ を無視して $\partial^2 F_e/\partial V^2$ が負になる

ことが導かれる。上の議論からわかることは，電子系の自由エネルギーは，常に系を不安定にするように働くということである。つまり一次転移をひきおこす傾向をもつということである。

§3. それでは $\partial^2 F_e / \partial V^2$ は V の変化に対してどういうふるまいをするのかを，電子間相互作用は短距離力として，ハバード模型

$$H_e = t \sum_{ij} a_i^+ a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

で調べてみる。但しバンドは半分つまった状態とする。簡単のため，十分低温（$T \ll t$, $T \ll U$）であるが，スピンのオーダーは無視できるものとする。$F_e$ の $t/U$ のすべての領域でのふるまいは明らかでないが，少なくとも両端の $t/U \gg 1$，$t/U \ll 1$ では見当をつけることができる。$t/U \gg 1$ では運動エネルギー，ハートレーフォックエネルギー，相関エネルギーが重要であり，

$$F_e \sim N\left(-t + U - \frac{U^2}{t}\right) \tag{4}$$

一方 $t/U \ll 1$ では，反強磁性ハイゼンベルグ模型に移り，スピンのオーダーがなくても，

$$F_e \sim -N \frac{t^2}{U} \tag{5}$$

但し，(4)，(5) で数因子は省いている。従って，

$$\frac{dt}{dV} \sim -\alpha \frac{t}{V} \quad (\alpha \sim 1)$$

とおき，(3) の第二項を無視すると[2] $t/U \gg 1$ のとき

$$\frac{\partial^2 F_e}{\partial V^2} \sim -N \frac{U^2}{t} \frac{\alpha^2}{V^2} \tag{6}$$

$t/U \ll 1$ のとき，

$$\frac{\partial^2 F_e}{\partial V^2} \sim -N \frac{t^2}{U} \frac{\alpha^2}{V^2} \tag{7}$$

$F_e$，$\partial^2 F_e / \partial V^2$ のふるまいを図１，図２に示す。図からわかるように，両端 から $t \sim U$ のところに近づくにつれ $\partial^2 F_e / \partial V^2$ は落ち込む傾向がある。すなわち金属非金属転移は $t \sim U$ のところで期待されるが，まさにその近くで，電子系の不安定さが増大することを暗示している。[3] 従ってもし $\partial^2 F_e / \partial V^2$ が $\partial^2 F_L / \partial V^2$ を $t \sim U$ の近くで上回れば，金属非金属転移は体積変化を伴う一次転移として起ることになる。このための条件は，$\partial^2 F_L / \partial V^2$ が $NMC^2 / V^2$ のオーダーであり（Ｍは原子の質量，Ｃは音速）一方 $\partial^2 F_e / \partial V^2$ は $t \sim U$ の近くで $-NU \dfrac{\alpha^2}{V^2}$ であるから，

$$U \gtrsim MC^2 \alpha^{-2} \tag{8}$$

$MC^2$ はフェルミエネルギーのオーダーである。

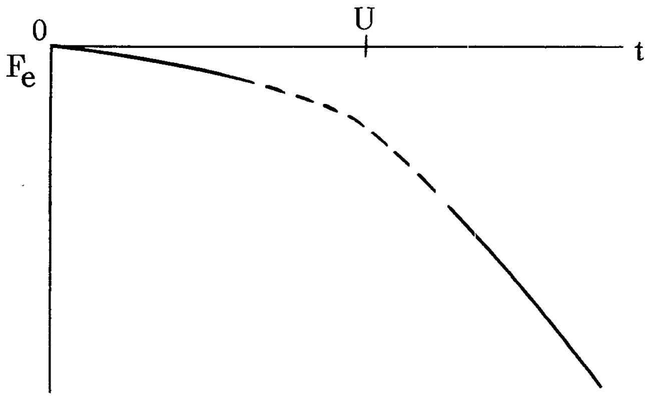


図　1

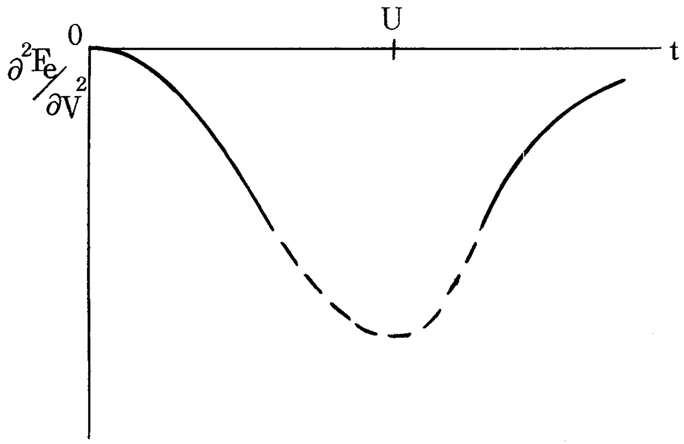


図　2

§4. (8) 式の両辺は因数 $\alpha^{-2}$ を除けば，通常似たような大きさであると期待されるので，このような型の金属非金属転移が起こるかどうかは $\alpha$ の大きさ，すなわち t の V 依存性にかかっているように思われる。それが狭い体積の領域で V と伴に急に変化するものであれば，一次転移の起る可能性は高い。また運動エネルギー $H_K$ が最隣接原子間のトランスファーからくる部分 $H_{K_1}$ とそれ以外の部分 $H_{K_2}$ とから成っていて，前者のみが強い体積依存性を示すような場合には，バンド幅自体の体積依存性はさほどでなくても，一次転移の可能性は高まるように思われる。

以上はクーロン相互作用の長距離部分を無視した議論であるが，最初のモットの議論のように長距離部分の働きによって一次転移が起る場合も，もちろん考えられる。その場合は $F_e$ 自身が図1のような連続関数ではなく図3のようになっていると思われる。この場合も，もちろん体積変化を伴う一次転移が起ることになる。

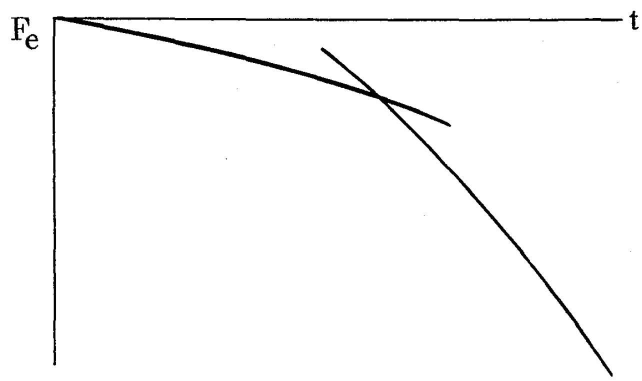


図 3

1) 報告者は長岡であったが，内容は私達の共同研究である。

2) t (v) が隣りあった格子点の原子軌道間の重なり積分に比例するとすれば，原子軌道はガウス型であるとして，$t(v) \propto \exp[-c(r/a)^2]$ となる。$r$ は格子点の間隔で $r \sim (V/N)^{1/3}$，a は原子軌道の広がり，c はオーダー1の定数。このときは $\alpha \sim (r/a)^2$ となる。一見したところ，t の大きい領域では (3)の第二項の寄与が大きくなるように見える。しかし，高密度で系が安定であるとすれば，この項は格子からの寄与によって相殺されていなくてはならない。ここでは，$t \sim U$ の領域に注目するのでこの項は考えないことにする。

3) 自由エネルギーは t の連続関数と仮定する。相互作用が短距離のときはたぶんこれでよいが，長距離のときは事情が違ってくる。